

**BEST AVAILABLE COPY**  
**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

PCT/EP2004/008395

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 16 SEP 2004

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 33 892.6

**Anmeldetag:** 22. Juli 2003

**Anmelder/Inhaber:** AMI Agrolinz Melamine International GmbH,  
Linz/AT  
(vormals: Agrolinz Melamin GmbH)

**Bezeichnung:** Kunststoffzeugnisse hoher Festigkeit und  
Flexibilität

**IPC:** C 08 J, C 08 L, C 08 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. August 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Werner

## **Kunststofferzeugnisse hoher Festigkeit und Flexibilität**

Die Erfindung betrifft Kunststofferzeugnisse aus Thermoplasten und Duroplasten mit hoher Festigkeit und Flexibilität sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Kunststofferzeugnisse, die Thermoplaste und Duroplaste enthalten, sind bekannt.

US 4 267 285 A und Trostyanskaya (Chemical Abstracts 68:40623) beschreiben Glasfaser-verstärkte Thermoplaste wie Polypropylen, die als Füllstoffe Mikropartikel aus vernetzten Phenolharzen oder vernetzten Melaminharzen enthalten. Von Nachteil ist die begrenzte Kompatibilität der vernetzten Duroplastpartikel mit der Thermoplastmatrix.

Weiterhin bekannt ist der Zusatz von Thermoplasten wie Polyacrylamid (DE 23 64 091 A1), Polyvinylalkohol (EP 0 034 446 A1) und Polyvinylpyrrolidon (JP 49 087 819 A2) in Anteilen bis 10 Massen-% bei der Herstellung von Melaminharzfasern nach dem Nassspinnverfahren. Dieser Zusatz von löslichen Thermoplasten als faserbildende Komponente ermöglicht die Fadenbildung, ist jedoch von Nachteil in Bezug auf die Festigkeit der Melaminharzfaser.

Ziel der Erfindung sind Kunststofferzeugnisse aus Thermoplasten und Duroplasten, die nach thermoplastischen Verarbeitungsverfahren hergestellt werden können und die verbesserte Werkstoffeigenschaften besitzen.

Die Aufgabe der Erfindung wurde durch Kunststofferzeugnisse hoher Festigkeit und Flexibilität gelöst, wobei die Kunststofferzeugnisse erfindungsgemäß vernetzte Halbzeuge oder Formstoffe auf Basis interpenetrierender Netzwerke sind, die 10 bis 50 Massen-% an mindestens einem vernetzten Thermoplast und 90 bis 50 Massen-% an mindestens einem vernetzten Melaminharzether enthält.

Mit Vorteil sind die vernetzten Thermoplaste vom Typ

- Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und/oder teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit einem Vinylacetatgehalt von 5 bis 50 Massen-%  
und/oder
- Ethylen-Acrylsäureester-Copolymere und/oder Ethylen-Methacrylsäureester-Copolymere mit einem Ethylengehalt von 60 bis 95 Mol%  
und/oder
- Hydroxyendgruppen-terminierte aliphatische Polyester und/oder Polycaprolactone  
und/oder
- Poly(meth)acrylate mit einem Gehalt an gebundenem Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl(meth)acrylat von 2 bis 10 Mol%,  
und/oder
- mit 5 bis 20 Massen-% Vinylacetat, Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylestern und/oder Methacrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylestern gepropfte Polyethylene, Ethylen-C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Olefin-Copolymere mit einem Ethylengehalt von 80 bis 95 Mol%, Styren-Butadien-Styren-Blockcopolymere und/oder Styren-Ethylen-Butadien-Styren-Blockcopolymere,  
und/oder
- thermoplastische Polyurethane.

Vorteilhafterweise werden die vernetzten Halbzeuge oder Formstoffe durch Ausformung und Vernetzung strukturviskoser Schmelzen von Mischungen aus Melaminharzethern mit Molmassengewichtsmitteln von 1500 bis 200000, die vorteilhafterweise 0,1 bis 2 Massen-%, bezogen auf die Melaminharzether, Härter enthalten und Thermoplasten, die 0,1 bis 2 Massen-%, bezogen auf die Thermoplaste, thermisch zerfallende Radikalbildner enthalten, hergestellt.

Mit Vorteil enthalten die Kunststoffserzeugnisse 10 bis 70 Massen-% Füllstoffe, Adsorbermaterialien, anorganische Fasern und/oder Kunststofffasern, 1 bis 15 Massen-% Hydrophobierungsmittel und/oder 1 bis 10 Massen-% Flammenschutzmittel, 0,1 bis 2 Massen-% Pigmente und/oder 0,1 bis 2 Massen-% Stabilisatoren und/oder 0,1 bis 5 Massen-%, jeweils bezogen auf die Kunststoffserzeugnisse, Hilfsstoffe.

Bevorzugt sind die Kunststoffserzeugnisse Spritzgussteile, Rohre, Platten oder Profile.

Geeignete teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere in den Kunststoffserzeugnissen sind vernetzte Copolymere, die einen Ausgangs-Vinylacetatgehalt von 4 bis 50 Massen-% besitzen, und bei denen 5 bis 50 Mol% der Vinylacetatgruppen zu Vinylalkoholgruppen verseift sind.

Beispiele für geeignete Hydroxyendgruppen-terminierte Polyester, die in den Kunststoffserzeugnissen enthalten sein können, sind Polyester auf Basis gesättigter Dicarbonsäuren wie Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigter Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol und/oder Hexandiol.

Beispiele für Polyurethane, die in den Kunststoffserzeugnissen enthalten sein können, sind vernetzte thermoplastische Polyurethane auf Basis von Hexamethylendiisocyanat als Diisocyanatkomponente und Diolkomponenten wie Butandiol, Hexandiol, Dodecandiol und/oder Polyalkylenglycolen.

Die in den Kunststoffserzeugnissen enthaltenen Füllstoffe und Adsorbermaterialien sind bevorzugt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Kieselerte, Glimmer, Quarzmehl, Schiefermehl, Mikrohohlkugeln, Ruß, Talkum, Schichtsilikate, Molekularsiebe, Gesteinsmehl, Kreide, Talkum, Cellulose und/oder Cyclodextrine. Besonders bevorzugt als Füllstoffe sind Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit,

Fluorhectorit, Kanemit, Revdit, Grumantit, Ilerit, Saponit, Beldelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Kenyait, Sauconit, Borfluorphlogopite und/oder synthetische Smectite. Als Adsorbermaterialien werden Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Hectorit, Molekularsiebe des Typen A, X, Y, insbesondere 5A, Adsorber auf Siliciumdioxidbasis und/oder Mikrohohlkugeln besonders bevorzugt.

Die in den Kunststoffherzeugnissen enthaltenen anorganischen Fasern sind bevorzugt Glasfasern, Gesteinsfasern oder Kohlenstofffasern.

Die in den Kunststoffherzeugnissen enthaltenen Kunststofffasern sind bevorzugt Polyesterfasern oder Polyamidfasern.

Die in den Kunststoffherzeugnissen vorteilhafterweise enthaltenen Hydrophobierungsmittel sind bevorzugt organische Siliziumverbindungen vom Typ Organosilane, Organo-siloxane, Organosilane, Organoaminosilane, Aminoendgruppen- oder Hydroxy-endgruppen-terminierte Polyorganosiloxane; Oberflächen-fluorierte  $\text{SiO}_2$ -Nano-partikel, Polytetrafluorethylen-Nanopartikel und/oder Iridgruppen enthaltende Copolymere von ethylenisch ungesättigten  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{20}$ -Dicarbonsäureanhydriden.

Beispiele für geeignete Flammenschutzmittel, die in den erfindungsgemäßen Kunststoffherzeugnissen enthalten sein können, sind Ammoniumpolyphosphat, Natriumphosphat, Melamincyanurat, Bortrioxid, Borsäure, Ammoniumborat und Zinkborat.

Beispiele für geeignete Pigmente, die in den erfindungsgemäßen Kunststoffherzeugnissen enthalten sein können, sind Eisenoxid, Estergruppen enthaltende Isoindolinpigmente, Anthracenfluoreszenzfarbstoffe, Carbazoldioxazin und Delta-Indanthron-Blaupigment.

Beispiele für geeignete Stabilisatoren, die in den erfindungsgemäßen Kunststoffserzeugnissen enthalten sein können, sind UV-Stabilisatoren wie 2-(2-Hydroxy-3-tert.butyl-5-methylphenyl)benzotriazol, 2,4-Dihydroxybenzophenon, Sebacinsäure-bis[2,2,6,6-tetramethyl-1-(octyloxy)-4-piperidinyl]ester oder Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)sebacat und/oder Antioxidantien wie Octadecyl-3-(3', 5'-di-tert.butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat.

Die in den Kunststoffserzeugnissen enthaltenen Hilfsstoffe sind bevorzugt Polymere vom Typ nichtveretherte und/oder teilveretherte Melaminharze mit einem Molverhältnis Melamin/ Formaldehyd 1 : 1,5 bis 1 : 4, Gleitmittel vom Typ Zinkstearat und/oder Magnesiumstearat und/oder Antihafmittel vom Typ Talkum, Aluminiumoxid, Natriumcarbonat, Calciumcarbonat, Kieselsäure oder Polytetrafluorethylenpulver.

Die Aufgabe wird auch durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 9 gelöst. Dabei wird das Kunststoffserzeugnis durch Ausformung und Vernetzung strukturviskoser Schmelzen von Mischungen von Melaminharzethern und Thermoplasten hergestellt.

Die Kunststoffserzeugnisse hoher Festigkeit und Flexibilität werden beispielsweise nach einem Verfahren hergestellt, bei dem erfindungsgemäß Kunststoffserzeugnisse in Form von vernetzten Halbzeugen oder Formstoffen auf Basis interpenetrierender Netzwerke, die aus

A) 10 bis 50 Massen-% vernetzten Thermoplasten vom Typ

- Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und/oder teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit einem Vinylacetatgehalt von 5 bis 50 Massen-%  
und/oder
- Ethylen-Acrylsäureester-Copolymere und/oder Ethylen-Methacrylsäureester-Copolymere mit einem Ethylengehalt von 60 bis 95 Mol%  
und/oder

- Hydroxyendgruppen-terminierte aliphatische Polyester und/oder Polycaprolactone  
und/oder
  - Poly(meth)acrylate mit einem Gehalt an gebundenem Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl(meth)acrylat von 2 bis 10 Mol%  
und/oder
  - mit 5 bis 20 Massen-% Vinylacetat, Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylestern und/oder Methacrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylestern gepropfte Polyethylene, Ethylen-C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Olefin-Copolymere mit einem Ethylengehalt von 80 bis 95 Mol%, Styren-Butadien-Styren-Blockcopolymere und/oder Styren-Ethylen-Butadien-Styren-Blockcopolymere  
und/oder
  - thermoplastische Polyurethane
- und

B) 90 bis 50 Massen-% vernetzten Melaminharzethern bestehen,

wobei die Kunststoffherzeugnisse 10 bis 70 Massen-% Füllstoffe, Adsorbermaterialien, anorganische Fasern und/oder Kunststofffasern, 1 bis 10 Massen-% Flammenschutzmittel, 0,1 bis 2 Massen-% Pigmente, 0,1 bis 2 Massen-% Stabilisatoren und/oder 0,1 bis 5 Massen-%, jeweils bezogen auf die Kunststoffherzeugnisse, Hilfsstoffe enthalten können,

nach einem Extruderverfahren hergestellt, bei dem

in der ersten Verfahrensstufe in Extrudern einer Länge von 30 bis 60 D, die mit Seitenstromdosiereinrichtungen für feste und flüssige Medien und Vakuum-  
umentgasung ausgerüstet sind

- in einem ersten Extrudersegment Schmelzmischungen aus Melaminharzethern mit Molmassengewichtsmitteln von 1500 bis 200000

und einem Molverhältnis Melamin/Formaldehyd von 1 : 1,5 bis 1 : 4 und Thermoplasten bei Massetemperaturen von 100 bis 170°C hergestellt werden, wobei die Mischungskomponenten gemeinsam in den Einzugstrichter dosiert werden können oder der Melaminharzether nach Aufschmelzen des Thermoplasts über eine Seitenstromdosiereinrichtung in die Thermoplastschmelze dosiert werden kann oder der Thermoplast nach Aufschmelzen des Melaminharzethers über eine Seitenstromdosiereinrichtung in die Thermoplastschmelze dosiert werden kann, nachfolgend die Schmelzemischung nach Homogenisierung entgast wird

und

- im zweiten Extrudersegment bei Massetemperaturen von 100 bis 150°C in die Schmelzemischung 0,1 bis 2 Massen-%, bezogen auf die Melaminharzether, Härter, 0,1 bis 2 Massen-%, bezogen auf die Thermoplaste, thermisch zerfallende Radikalbildner, dosiert und in der Schmelzemischung homogenisiert werden, wobei Härter und/oder thermisch zerfallende Radikalbildner als 60 bis 90 Massen-% Thermoplast enthaltendes Masterbatch eingesetzt werden können

und wobei 10 bis 70 Massen-% Füllstoffe, Adsorbermaterialien, anorganische Fasern und/oder Kunststofffasern, 1 bis 10 Massen-% Flammenschutzmittel, 0,1 bis 2 Massen-% Pigmente, 0,1 bis 2 Massen-% Stabilisatoren und/oder 0,1 bis 5 Massen-% jeweils bezogen auf die Summe von Melaminharzether und Thermoplast, Hilfsstoffe im ersten und/oder zweiten Extrudersegment in den Extruder dosiert werden können

und

in der zweiten Verfahrensstufe die Schmelzemischung



- entweder aus dem Extruder ausgetragen, granuliert, das Formmassengranulat in einer dritten Verfahrensstufe bei Temperaturen von 150 bis 240°C aufgeschmolzen und die strukturviskose Schmelze in Pressen, Extrudern oder Spritzglessmaschinen unter Vernetzung zu Halbzeugen oder Formstoffen verarbeitet wird
- oder in einem dritten Extrudersegment auf Temperaturen von 150 bis 240°C erhitzt, die strukturviskose Schmelze unter Vernetzung durch ein Formwerkzeug ausgetragen und als Halbzeug abgezogen wird.

Die im Beispiel genannten Prozessparameter können in dieser Form alle zusammen oder auch einzelnen vorliegen. Bevorzugt werden als Extruder beim Extruderverfahren Doppelschneckenextruder oder Extruder mit Plungerschnecke eingesetzt.

Mit Vorteil kann das Kunststoffergebnis nach einem Sinterverfahren hergestellt werden. Als Beispiel für diese Ausführungsform zur Herstellung von Kunststoffergebnissen hoher Festigkeit und Flexibilität wird im Folgenden dargestellt, wobei Kunststoffergebnisse in Form von vernetzten Halbzeugen oder Formstoffen auf Basis interpenetrierender Netzwerke, die aus

A) 10 bis 50 Massen-% vernetzten Thermoplasten vom Typ

- Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und/oder teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit einem Vinylacetatgehalt von 5 bis 50 Massen-%  
und/oder
- Ethylen-Acrylsäureester-Copolymere und/oder Ethylen-Methacrylsäureester-Copolymere mit einem Ethylengehalt von 60 bis 95 Mol%  
und/oder
- Hydroxyendgruppen-terminierte aliphatische Polyester und/oder Polycaprolactone  
und/oder

- Poly(meth)acrylate mit einem Gehalt an gebundenem Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl(meth)acrylat von 2 bis 10 Mol%

und/oder

- mit 5 bis 20 Massen-% Vinylacetat, Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylestern und/oder Methacrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylestern gepropfte Polyethylene, Ethylen-C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Olefin-Copolymere mit einem Ethylengehalt von 80 bis 95 Mol%, Styren-Butadien-Styren-Blockcopolymere und/oder Styren-Ethylen-Butadien-Styren-Blockcopolymere

und/oder

- thermoplastische Polyurethane

und

B) 90 bis 50 Massen-% vernetzten Melaminharzethern bestehen, wobei die Kunststoffzeugnisse 10 bis 70 Massen-% Füllstoffe, Adsorbermaterialien, anorganische Fasern und/oder Kunststofffasern, 1 bis 10 Massen-% Flammenschutzmittel, 0,1 bis 2 Massen-% Pigmente, 0,1 bis 2 Massen-% Stabilisatoren und/oder 0,1 bis 5 Massen-%, jeweils bezogen auf die Kunststoffzeugnisse, Hilfsstoffe enthalten können, nach einem Sinterverfahren hergestellt werden, bei dem

- in der ersten Verfahrensstufe Mischungen aus Melaminharzethern mit Molmassengewichtsmitteln von 1500 bis 200000 und einem Molverhältnis Melamin/Formaldehyd von 1 : 1,5 bis 1 : 4, Thermoplasten und gegebenenfalls Füllstoffen, Adsorbermaterialien, anorganische Fasern und/oder Kunststofffasern in Schnellmischern bei Verweilzeiten von 3 bis 30 min und Endtemperaturen von 90 bis 160°C gesintert werden, die Sintermischung auf Temperaturen von 50 bis 120°C abgekühlt wird, und nach Abkühlung auf die Sintermischung 0,1 bis 3 Massen-%, bezogen auf die Melaminharzether, Härter, 0,1 bis 2 Massen-%, bezogen auf die Thermoplaste, thermisch zerfallende Radikalbildner, und gegebenenfalls 1 bis 10 Massen-%, jeweils bezogen auf die Summe von

Melaminharzether und Thermoplast, Flammenschutzmittel, 0,1 bis 2 Massen-% Pigmente, 0,1 bis 2 Massen-% Stabilisatoren und/oder 0,1 bis 5 Massen-% Hilfsstoffe aufgetrommelt werden

und

- in der zweiten Verfahrensstufe die Sintermischung bei Temperaturen von 150 bis 240°C aufgeschmolzen und die strukturviskose Schmelze in Pressen, Extrudern oder Spritzglessmaschinen unter Vernetzung zu Halbzeugen oder Formstoffen verarbeitet wird.

Auch bei diesem Beispiel können die Prozessparameter alle zusammen oder einzeln vorkommen.

Bei dem Sinterverfahren erfolgt der Wärmeeintrag im Innenmischer sowohl durch die Friktionserwärmung als auch durch die Mantelheizung.

Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Kunststoffergeugnissen eingesetzten Melaminharzether sind bevorzugt veretherete Melaminharzkondensate, die frei von an die Triazinringe des Melaminharzkondensats gebundenen Hydroxymethylenaminogruppen und Triazinringe verknüpfenden  $\text{-NH-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-NH-}$  - Gruppen sind, und bei denen die Veretherung der Hydroxymethylaminogruppen durch  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkohole und/oder Diole mit Molmassen von 62 bis 20000 erfolgt ist. Bevorzugt werden die für die Herstellung der Kunststoffergeugnisse eingesetzten Melaminharzether durch Veretherung von Melaminharzvorkondensaten mit  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoholen, gegebenenfalls unter nachfolgender partieller Umetherung mit  $\text{C}_4\text{-C}_{18}$ -Alkoholen,  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Diole, mehrwertigen Alkoholen vom Typ Glycerin oder Pentaerythrit,  $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ -Aminoalkoholen, Polyalkylenglycolen, Hydroxyendgruppen enthaltenden Polyester, Siloxanpolyestern, Siloxanpolyethern, Melamin-Alkylenoxid-Addukten und/oder Zweikernphenol-Alkylenoxidaddukten und nachfolgende thermische

Kondensation der Melaminharzether in der Schmelze im kontinuierlichen Knetter bei Temperaturen von 140 bis 220°C hergestellt.

Es ist vorteilhaft, bei der Herstellung der Kunststoffzeugnisse Copolymere aus Ethylen und ungesättigten Estern und/oder teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere einzusetzen.

Als Ethylen-Vinylacetat-Copolymere bei der Herstellung der Kunststoffzeugnisse sind Copolymere geeignet, die einen Vinylacetatgehalt von 4 bis 50 Massen-% und Schmelzindices im Bereich von 0,5 bis 400 g/10 min bei 190°C/2,16 kp besitzen.

Geeignete teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere bei der Herstellung der Kunststoffzeugnisse sind Copolymere, die einen Ausgangs-Vinylacetatgehalt von 4 bis 50 Massen-% und Schmelzindices im Bereich von 0,5 bis 400 g/10 min bei 190°C/2,16 kp besitzen, und bei denen 5 bis 50 Mol% der Vinylacetatgruppen zu Vinylalkoholgruppen verseift sind.

Für eine bessere Dosierbarkeit können Ethylen-Copolymere mit hohem Vinylacetatgehalt als talkumgepuderte Granulate eingesetzt werden.

Die gepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, die bei den Verfahrensvarianten zur Herstellung von Kunststoffzeugnissen eingesetzt werden können, sind bevorzugt Produkte mit Schmelzindices von 10 bis 80 g/10 min bei 190°C/2,16 kp. Die Pfropfcopolymere können durch Modifizierung der Copolymeren mit den entsprechenden Monomeren in der Schmelze oder durch Modifizierung in fester Phase, bei denen die Copolymere feinteilig in Pulverform vorliegen, hergestellt werden.

Beispiele für geeignete Polycaprolactone, die bei den Verfahrensvarianten zur Herstellung von Kunststoffzeugnissen eingesetzt werden können, sind Polycaprolactone mit Dichten von 1,05 bis 1,15 g/cm<sup>3</sup> bei 60°C, Viskositäten im

Bereich von 500 bis 5000 Pas bei 100°C und Schmelzindices im Bereich von 2 bis 80 g/10 min bei 160°C/2,16 kp. Die Polycaprolactone können ebenfalls Ethylenoxidaddukte an Polycaprolacton sein.

Bei den erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Kunststoff-erzeugnissen werden als Härter für die Melaminharzether bevorzugt Säurebildner vom Typ blockierte Sulfonsäuren, aliphatische C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Carbonsäuren, aromatische C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Carbonsäuren, Alkalisalze oder Ammoniumsalze der Phosphorsäure, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylester oder C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Hydroxyalkylester von C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>-aromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren, Salze von Melamin oder Guanaminen mit C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-aliphatischen Carbonsäuren, Anhydride, Halbester oder Halbamide von C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Dicarbonsäuren, Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Olefine und/oder C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Vinylaromaten, und/oder Salze von C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-aliphatischen, C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>-aromatischen oder alkylaromatischen Carbonsäuren sowie anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, eingesetzt.

Beispiele für blockierte Sulfonsäuren als Härter für die Melaminharzether sind Benzilmonoximtosylat, Benzilmonoxim-p-dodecylbenzolsulfonat, 4-Chlor- $\alpha$ -trifluoracetophenonoximbenzolsulfonat, und 2-Pentafluorophenylsulfonyloxyimino-4-phenyl-but-3-enitril.

Beispiele für aliphatische C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Carbonsäuren als Härter für die Melaminharzether sind Capronsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure.

Beispiele für aromatische C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Carbonsäuren als Härter für die Melaminharzether sind Benzoesäure, Phthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure.

Beispiele für Alkalisalze oder Ammoniumsalze der Phosphorsäure als Härter für die Melaminharzether sind Ammoniumhydrogenphosphat, Natriumpolyphosphat und Kaliumhydrogenphosphat.

Beispiele für  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylester bzw.  $C_2$ - $C_8$ -Hydroxyalkylester von  $C_7$ - $C_{14}$ -aromatischen Carbonsäuren als Härter für die Melaminharzether sind Dibutylphthalat, Phthalsäurediglycolester und/oder Trimellithsäureglycolester.

Beispiele für Salze von Melamin bzw. Guanaminen mit  $C_1$ - $C_{18}$ -aliphatischen Carbonsäuren als Härter für die Melaminharzether sind Melaminformiat, Melamincitrat, Melaminmaleat, Melaminfumarat und/oder Acetoguanaminbutyrat.

Beispiele für Anhydride, Halbester oder Halbamide von  $C_4$ - $C_{20}$ -Dicarbonsäuren als Härter für die Melaminharzether sind Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Mono- $C_1$ - $C_{18}$ -alkylmaleate, Maleinsäuremonoamid oder Maleinsäuremono- $C_1$ - $C_{18}$ -alkyl-amide.

Beispiele für Mono- $C_1$ - $C_{18}$ -alkyl-maleate als Härter für die Melaminharzether sind Maleinsäuremonobutylester, Maleinsäuremonoethylhexylester oder Monostearyl-maleat.

Beispiele für Maleinsäuremono- $C_1$ - $C_{18}$ -alkyl-amide als Härter für die Melaminharzether sind Maleinsäuremonoethylamid, Maleinsäuremonooctylamid oder Maleinsäuremonostearylamid.

Beispiele für Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten  $C_4$ - $C_{20}$ -Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ  $C_2$ - $C_{20}$ -Olefine und/oder  $C_8$ - $C_{20}$ -Vinylaromaten als Härter für die Melaminharzether sind Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und  $C_3$ - $C_8$ - $\alpha$ -Olefinen vom Typ Isobuten, Diisobuten und/oder 4-Methylpenten und/oder Styren mit einem Molverhältnis Maleinsäure-

anhydrid/C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>- $\alpha$ -Olefin bzw. Styren bzw. entsprechender Monomermischungen von 1 : 1 bis 1 : 5.

Beispiele für Salze von C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-aliphatischen, C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-aromatischen bzw. alkylaromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure als Härter für die Melaminharzether sind Ethanolammoniumchlorid, Triethylammoniummaleat, Diethanolammoniumphosphat und/oder Isopropylammonium-p-toluolsulfonat.

Bei den erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Kunststoffserzeugnissen werden als thermisch zerfallende Radikalbildner zur Vernetzung der Thermoplastkomponente bevorzugt Radikalbildner, deren thermischer Zerfall unterhalb 210°C abgeschlossen ist, vom Typ Acoylperoxide, Alkylperoxide, Hydroperoxide, Peroxycarbonate und/oder Perester, eingesetzt.

Beispiele für geeignete Acoylperoxide, die als thermisch zerfallende Radikalbildner bei der Herstellung von Kunststoffserzeugnissen eingesetzt werden können, sind Benzoylperoxid, 4-Chlorbenzoylperoxid, 3-Methoxybenzoylperoxid und Methylbenzoylperoxid.

Beispiele für geeignete Alkylperoxide, die als thermisch zerfallende Radikalbildner bei der Herstellung von Kunststoffserzeugnissen eingesetzt werden können, sind Allyl-tert.butylperoxid, 1,1-Bis-(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, Diethylaminomethyl-tert.-butylperoxid, Dicumylperoxid, tert.-Butylcumylperoxid, Di-(tert.-butylperoxyisopropyl)benzen, 1,1-Di(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 3,6,9-Triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxonan und tert.-Butylperoxid.

Beispiele für geeignete Perester und Peroxycarbonate, die als thermisch zerfallende Radikalbildner bei der Herstellung von Kunststoffserzeugnissen eingesetzt werden können, sind Butylperacetat, Cumylperacetat, Cumyl-

perpropionat, Cyclohexylperacetat, Di-tert.-butylperadipat, tert.-Butylcyclobutanpercarboxylat, tert.-Butyl-2-propylperpenten-2-olat, tert.-Butyl-1-methyl-cypropylpercarboxylat, tert.-Butylperoxylisopropylcarbonat und tert.-Butylperpropionat.

Werden als Thermoplaste bei den Herstellungsverfahren für Kunststoff-erzeugnissen Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und/oder teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere eingesetzt, so lässt sich die erforderliche Vernetzung ebenfalls durch Zusatz von Alkalimetallalkoxylaten wie Natriummethylat, Kaliummethylat oder Natrium-tert.butylat erzielen.

Der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Kunststoff-erzeugnisse besteht in der hohen Festigkeit und Flexibilität, die aus der interpenetrierenden Netzwerkstruktur der Kunststoffkomponenten resultiert.

Kunststoff-erzeugnisse mit interpenetrierender Netzwerkstruktur nach thermoplastischen Verarbeitungsverfahren lassen sich ausgehend von Mischungen aus üblichen niederviskosen Melaminharzen und niederviskosen Thermoplasten nicht herstellen, Voraussetzung für eine thermoplastische Verarbeitbarkeit bildet ein strukturviskoses Verhalten der Kunststoffschmelze. In den Mischungen aus Thermoplasten und Melaminharzen wurde ein strukturviskoses Verhalten der Schmelze dadurch erzielt, indem als Melaminharze Melaminharzether mit Molmassengewichtsmitteln von 1500 bis 200000 eingesetzt wurden.

Eine thermoplastische Verarbeitung von Mischungen erfordert ähnliche Schmelzviskositäten der Mischungskomponenten, um eine Entmischung der Komponenten zu verhindern. In der zweiten Verfahrensstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Kunststoff-erzeugnisse erhöht sich die Schmelzviskosität der Melaminharzetherkomponente bei der Ausformung zum Erzeugnis kontinuierlich infolge des Härtungsvorganges. Die Anpassung der Schmelzviskosität der Thermoplastkomponente wird in dieser Verfahrensstufe durch die Molmassenvergrößerung unter der Einwirkung der zugesetzten thermisch zerfallenden Radikalbildner gelöst. Die parallel ablaufende Vernetzung



der Thermoplast- und Duroplastkomponente in der zweiten Verfahrensstufe bewirkt eine Ausbildung von interpenetrierenden Netzwerkstrukturen mit günstigen Festigkeits- und Flexibilitätseigenschaften der Kunststoffserzeugnisse.

Bevorzugte Einsatzgebiete der erfindungsgemäßen Kunststoffserzeugnisse sind Fahrzeugindustrie, Maschinenbau, Elektrotechnik und Elektronik.

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele erläutert :

#### Beispiel 1

##### 1.1 Herstellung des thermoplastisch verarbeitbaren Melaminharzethers

In einem 30 l Rührautoklav wird durch Eintragen von 1,0 kg Melamin in 13,9 kg Methanol bei 95°C eine Melamindispersion hergestellt und nach Einstellung eines pH-Wertes von 5,9 mit 10% HCl in den Rührautoklav 2,5 kg einer 37% Formaldehydlösung, die auf 60°C vortemperiert ist, unter Druck dosiert und das Reaktionsgemisch bei einer Reaktionstemperatur von 95°C und einer Reaktionszeit von 20 min umgesetzt.

Nach Abkühlung auf 65°C wird durch Zugabe von 10% Natronlauge ein pH-Wert von 9 eingestellt und das im Wasser-Methanol-Gemisch gelöste veretherte Melaminharzkondensat wird nach Zugabe von 2,23 kg Butanol in einen ersten Vacuumverdampfer überführt, in dem die Lösung des veretherten Melaminharzkondensats bei 82°C zu einer hochkonzentrierten Melaminharzlösung, die einen Feststoffanteil von 76 Massen-% und einen Gehalt an Butanol von 8 Massen-% besitzt, eingeengt wird.

Nachfolgend wird die hochkonzentrierte Lösung des veretherten Melaminharzes in einen zweiten Vacuumverdampfer überführt und bei 90°C zu einer sirupösen Schmelze eingeengt, die einen Feststoffanteil von 96 Massen-% besitzt.

Die sirupöse Schmelze wird in einer Mischstrecke mit 1,0 kg Polyethylenglycol (Molmasse 800) gemischt, in den Einzugstrichter eines Laborextruders GL 27 D44 mit Vakuumentgasungszonen nach der Einzugszone sowie nach der Reaktionszone vor dem Produktaustrag, Temperaturprofil 200/215/215/240/240/215/215/200/105/95°C, Extruderdrehzahl 300 min<sup>-1</sup>, dosiert, das Reaktionsgemisch bei 850 mbar entgast, und der austretende Strang in einem Granulator geschnitten. Zur Verbesserung der Dosierbarkeit wird das Granulat mit 0,3 Massen-% Talkum gepudert.

Das veretherte Melaminharzkondensat besitzt ein Molmassen-Gewichtsmittel (GPC) von 20000 und einen Anteil an Butoxygruppen von 0,3 Massen-%. An die Triazinringe des Melaminharzkondensats gebundene Hydroxymethylenamino- und Triazinringe verknüpfende -NH-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-NH- - Gruppen sind im IR-Spektrum nicht nachweisbar.

## 1.2 Herstellung des vernetzten Kunststoffzeugnisses

In einen Werner&Pfleiderer - Extruder ZSK 30, LD= 48 mit Seitenstromdosierung für feste und flüssige Medien, Vakuumentgasung und Plattenwerkzeug 4,0 x 100, wird in den Einzugstrichter mit 4,5 kg/h das veretherte Melaminharzkondensat nach 1.1 und mit 1,5 kg/h ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (Vinylacetatgehalt 28 Massen-%, Schmelzindex 25 g/10 min bei 190°C/2,16 kp) dosiert und bei 130°C aufgeschmolzen. In die Schmelze des Melaminharzethers werden über eine Seitenstromdosierung mit 5,5 kg/h mit Aminosilan geschlichtete Glasfasern (mittlerer Durchmesser 0,08 mm) vom Roving eingezogen und die Glasfasern enthaltende Schmelze bei einer Masstemperatur von 130°C homogenisiert und mit 850 mbar entgast.

Nach der Entgasung wird in die Glasfasern enthaltende Schmelze mit 0,40 kg/h ein EVA-Masterbatch, das 8 Massen-% 2-(2-Hydroxy-3-tert.butyl-5-methylphenyl)benzotriazol, 20 Massen-% Monostearylmaleat, 5 Massen-% tert.-Di-tert.butylperoxid, und 15 Massen-% Zinkstearat enthält, und mit 0,84 kg/h

Ammoniumpolyphosphat dosiert, bei einer Massetemperatur von 180°C homogenisiert, durch ein Plattenwerkzeug 4 x 100 mm ausgetragen, und als vernetzte Bahn abgezogen.

Ausgestanzte Prüfkörper aus der glasfaserverstärkten Kunststoffplatte besitzen einen Biegemodul von  $72 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ .

## Beispiel 2

### 2.1 Herstellung des thermoplastisch verarbeitbaren Melaminharzethers

In einem 30 l Rührautoklav wird durch Eintragen von 1,0 kg Melamin in 15 kg Methanol bei 95°C eine Melamindispersion hergestellt, und nach Einstellung eines pH-Wertes von 6,1 in den Rührautoklav 3,0 kg einer 37% Formaldehydlösung, die auf 92°C vortemperiert ist, unter Druck dosiert, und das Reaktionsgemisch bei einer Reaktionstemperatur von 95°C und einer Reaktionszeit von 6 min umgesetzt.

Nach ~~Abkühlung~~ auf 65°C wird durch Zugabe von 10% Natronlauge ein pH-Wert von 9,2 eingestellt und das im Wasser-Methanol-Gemisch gelöste veretherte Melaminharzkondensat wird nach Zugabe von 0,6 kg Butanol in einen ersten Vakuumverdampfer überführt, in dem die Lösung des veretherten Melaminharzkondensats bei 80°C zu einer hochkonzentrierten Melaminharzlösung, die einen Feststoffanteil von 78 Massen-% und einen Gehalt an Butanol von 3 Massen-% besitzt, eingeeengt wird.

Nachfolgend wird die hochkonzentrierte Lösung des veretherten Melaminharzes in einer Mischstrecke mit 0,8 kg Simulsol BPLE (Oligoethylenglycolether von Bisphenol A, Fa. Seppic, Frankreich) gemischt, in einen zweiten Vakuumverdampfer überführt und bei 90°C zu einer sirupösen Schmelze eingeeengt, die einen Feststoffanteil von 98 Massen-% besitzt.

Die sirupöse Schmelze wird in den Einzugstrichter eines Laborextruders GL 27 D44 (Leistritz) mit Vakuumentgasungszonen nach der Einzugszone sowie nach der Reaktionszone vor dem Produktaustrag, Temperaturprofil 200/215/215/240/240/215/215/200/105/95°C, Extruderdrehzahl 300 min<sup>-1</sup>, dosiert, das Reaktionsgemisch bei 850 mbar entgast, und der austretende Strang in einem Granulator geschnitten.

Das veretherte Melaminharzkondensat besitzt ein Molmassen-Gewichtsmittel (GPC) von 10000 und einen Anteil an Butoxygruppen von 3 Massen-%. An die

Triazinringe des Melaminharzkondensats gebundene Hydroxymethylenamino-  
gruppen und Triazinringe verknüpfende  $\text{-NH-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-NH-}$  - Gruppen sind im  
IR-Spektrum nicht nachweisbar.

Zur Verbesserung der Dosierbarkeit wird das Granulat des Melaminharzethers  
mit 0,3 Massen-% Talkum gepudert.

## 2.2 Herstellung des Kunststoffzeugnisses

In den Einzugstrichter eines Werner&Pfleiderer - Doppelschneckenextruders ZSK  
30, L/D 48 wird der thermoplastisch verarbeitbare Melaminharzether nach 2.1  
mit 4,5 kg/h dosiert und bei einer Massetemperatur von 120°C aufgeschmolzen.  
In die Schmelze des Melaminharzethers werden über eine Seitenstromdosierung  
mit 3,2 kg/h eine 1:1 Mischung aus Kreide und Talkum dosiert, in der Schmelze  
bei 120°C homogen verteilt und die Mischung bei 800 mbar einer Vakuument-  
gasung unterzogen. Nach der Entgasung wird in die Schmelze bei einer  
Massetemperatur von 130°C mit 1,5 kg/h eine 1 : 1 Granulatmischung aus einem  
Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (Vinylacetatgehalt 12 Massen-%, Schmelzindex  
12 g/10 min bei 190°C/2,16 kp) und einem entsprechenden teilverseiften Ethylen-  
Vinylacetat-Copolymer (30 Mol% der Vinylacetatgruppen verseift, Schmelzindex  
20 g/10 min bei 190°C/2,16 kp) mit 0,8 kg/h Ammoniumpolyphosphat, mit 0,8  
kg/h ein EVA-Masterbatch, dass 10 Massen-% Phthalsäureanhydrid, 10 Massen-  
% Magnesiumstearat, 3 Massen-% Dicumylperoxid und 20 Massen-%  
Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)sebacat enthält, dosiert, und die Schmelze  
ausgetragen und granuliert. Die Formmasse wird in einem Extruder mit U-  
Profilwerkzeug bei 180°C aufgeschmolzen, durch das U-Profilwerkzeug  
ausgetragen und als vernetztes Profil abgezogen.

Aus dem Profil ausgestanzte Prüfkörper besitzen einen Biegemodul von  $25 \times 10^8$   
N/m<sup>2</sup> und eine Bruchdehnung von 3,8%.

### Beispiel 3

#### 3.1 Herstellung des Blends aus thermoplastisch verarbeitbarem Melaminharzethers und gefropftem Ethylenpolymer

In einem 30 l Rührautoklav wird durch Eintragen von 1,0 kg Melamin in 13,9 kg Methanol bei 95°C eine Melamindispersion hergestellt und nach Einstellung eines pH-Wertes von 5,9 mit 10% HCl in den Rührautoklav 2,5 kg einer 37% Formaldehydlösung, die auf 90°C vortemperiert ist, unter Druck dosiert und das Reaktionsgemisch bei einer Reaktionstemperatur von 95°C und einer Reaktionszeit von 20 min umgesetzt.

Nach Abkühlung auf 65°C wird durch Zugabe von 10% Natronlauge ein pH-Wert von 9 eingestellt und das im Wasser-Methanol-Gemisch gelöste veretherte Melaminharzkondensat wird nach Zugabe von 2,23 kg Butanol in einen ersten Vakuumverdampfer überführt, in dem die Lösung des veretherten Melaminharzkondensats bei 82°C zu einer hochkonzentrierten Melaminharzlösung, die einen Feststoffanteil von 76 Massen-% und einen Gehalt an Butanol von 8 Massen-% besitzt, eingeengt wird.

Nachfolgend wird die hochkonzentrierte Lösung des veretherten Melaminharzes in einen zweiten Vakuumverdampfer überführt und bei 90°C zu einer sirupösen Schmelze eingeengt, die einen Feststoffanteil von 96 Massen-% besitzt.

Die sirupöse Schmelze wird in einer Mischstrecke mit 1,6 kg Polyethylenglycol (Molmasse 1000) gemischt. Das Reaktionsgemisch mit 4,5 kg/h in den Einzugstrichter eines Laborextruders GL 27 D44 mit Vakuumentgasungszonen nach der Einzugszone sowie nach der Reaktionszone vor dem Produktaustrag und Seitenstromdosierung, Temperaturprofil 195/195/195/195/250/250/250/250/140/100°C, Extruderdrehzahl 250 min<sup>-1</sup> dosiert und über die Seitenstromdosierung wird mit 1,5 kg/h ein mit 9 Massen-% Vinylacetat gefropftes Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (24 Massen-% Vinylacetat in der Rückgratkette, Schmelzindex 8 g/10

min bei 190°C/2,16 kp) dosiert und homogenisiert. Das Blend wird bei 850 mbar entgast und der austretende Strang in einem Granulator geschnitten. Zur Verbesserung der Dosierbarkeit wird das Granulat mit 0,3 Massen-% Talkum gepudert.

### 3.2 Herstellung des Kunststoffserzeugnisses

In einen Schnellmischer (Innenvolumen 40 l, Mantelheizung 75°C) werden 6,2 kg Cellulosefasern (mittlere Länge 1,8 mm, mittlerer Durchmesser 0,2 mm) eingebracht und bei 900 U/min gewirbelt. Dazu werden 7,0 kg des Granulats nach 3.1 dosiert und die Tourenzahl auf 1800 U/min erhöht bis eine Massetemperatur von 125°C erreicht ist. Die Tourenzahl wird wieder auf 900 U/min abgesenkt und nach Abkühlung auf eine Massetemperatur von 90°C werden auf die gewirbelte Sintermischung 110 g Dihydroxybenzophenon, 750 g Natriumborat, 40 g Phthalsäureanhydrid und 30 g Di-tert.butyl-perbenzoat aufgetrommelt und die Sintermischung ausgetragen.

Die Cellulosefasern enthaltende Sintermischung wird bei 160°C in einem Plattenwerkzeug aufgeschmolzen und bei einem Druck von 45 bar verpresst.

Aus der Platte ausgestanzte Prüfkörper besitzen einen Biegemodul von  $38 \times 10^8$  N/m<sup>2</sup> und eine Bruchdehnung von 4,3 %.

#### Beispiel 4

In einen Leistritz-Laborextruder GL 27 D 44 mit Seitenstromdosierung für feste und flüssige Medien, Vakuumentgasung und Plattenwerkzeug 4,0 x 100, werden in den Einzugstrichter mit 3,6 kg/h ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (Vinylacetatgehalt 28 Massen-%, Schmelzindex 25 g/10 min bei 190°C/2,16 kp) und mit 4,1 kg/h das veretherte Melaminharzkondensat nach 1.1 dosiert und bei 130°C aufgeschmolzen. In die Schmelze werden über eine Seitenstromdosierung mit 6,2 kg/h Polyethylenterephthalatfasern (3,3 dtex) vom Roving eingezo-gen und die Polyethylenterephthalatfasern enthaltende Schmelze bei einer Masse-temperatur von 130°C homogenisiert und bei 850 mbar entgast.

Nach der Entgasung werden in die Polyethylenterephthalatfasern enthaltende Schmelze bei einer Masstemperatur von 150°C mit 1,0 kg/h Ammoniumpolyphosphat und mit 0,84 kg/h ein Polyethylenwachs-Masterbatch, das 8 Massen-% Natriummethylat, 10 Massen-% tert. Butylcumylperoxid, 20 Massen-% 2-(2-Hydroxy-3-tert.butyl-5-methyl-phenyl)benztriazol, 8 Massen-% Monostearylmalat und 10 Massen-% Zinkstearat enthält, dosiert, bei einer Masstemperatur von 175°C homogenisiert, durch ein Plattenwerkzeug 4 x 100 mm ausgetragen und als vernetzte Bahn abgezogen.

Ausgestanzte Prüfkörper aus dem Kunststoffergebnis besitzen einen Biegemodul von  $25 \times 10^8 \text{ N/m}^2$  und eine Bruchdehnung von 8,2%.

#### Beispiel 5

In den Einzugstrichter eines Werner&Pfleiderer - Doppelschneckenextruders ZSK 30, L/D 48, wird mit 4,9 kg/h das veretherte Melaminharzkondensat nach 2.1 und mit 2,6 kg/h ein Ethylen-Butylacrylat-Copolymer (Gehalt an Butylacrylat 12 Massen-%, Schmelzindex 35 g/10 min bei 190°C/2,16 kp) dosiert und bei einer Masstemperatur von 145°C aufgeschmolzen. In die Polyolefinschmelze werden über eine Seitenstromdosierung mit 8 kg/h Polyamidfasern (3,2 dtex) vom Roving eingezogen, in der Schmelze bei 145°C homogen verteilt, und die Mischung bei 850 mbar einer Vakuumentgasung unterzogen. Nach der Entgasung wird in die Schmelze bei einer Masstemperatur von 130°C mit 1,0 kg/h Natriumborat, mit 1,0 kg/h ein EVA-Masterbatch, das 25 Massen-% 2-(2-Hydroxy-3-tert.butyl-5-methyl-phenyl)benztriazol, 7 Massen-% Monostearylmalat, 3 Massen-% Di-tert.butylperoxid und 30 Massen-% Zinkstearat enthält, dosiert, und die Polyamidfasern enthaltende Schmelze ausgetragen und granuliert. Die Polyamidfasern enthaltende Formmasse wird in einem Extruder mit Vierkant-Profilwerkzeug bei 170°C aufgeschmolzen, durch das Vierkant-Profilwerkzeug ausgetragen und als vernetztes Profil abgezogen.

Aus dem Profil ausgestanzte Prüfkörper besitzen einen Biegemodul von  $26 \times 10^8 \text{ N/m}^2$  und eine Bruchdehnung von 6,4 %.



## Beispiel 6

### 6.1 Herstellung des Blends aus thermoplastisch verarbeitbarem Melaminharzether und Polycaprolacton

Die sirupöse Schmelze des Melaminharzethers nach 3.1 wird nach Verlassen des zweiten Vakuumverdampfers in einer Mischstrecke mit 0,8 kg Polyethylenglycol (Molmasse 1000) gemischt und das Reaktionsgemisch mit 5,0 kg/h in den Einzugsstrichter eines Laborextruders GL 27 D 44 mit Vakuum-entgasungszonen nach der Einzugszone sowie nach der Reaktionszone vor dem Produktaustrag und Seitenstromdosierung, Temperaturprofil 200/215/215/240/240/215/215/200/105/95°C, Extruderdrehzahl 300 min<sup>-1</sup> dosiert. Über die Seitenstromdosierung wird mit 3,0 kg/h Polycaprolacton (Capa 6500, Solvay, Dichte 1,1 g/cm<sup>3</sup> bei 60°C, Viskosität 1500 Pas bei 100°C, Schmelzindex 7,2 g/10 min bei 160°C/2,16 kp ) in die Schmelze dosiert und homogenisiert. Das Blend wird bei 850 mbar entgast und der austretende Strang in einem Granulator geschnitten. Zur Verbesserung der Dosierbarkeit wird das Granulat mit 0,3 Massen-% Talkum gepudert.

### 6.2 Herstellung des Kunststoffserzeugnisses

In einen Schnellmischer (Innenvolumen 40 l, Mantelheizung 75°C) werden 4 kg Montmorillonit und 2 kg Cellulosefasern (mittlere Länge 1,8 mm, mittlerer Durchmesser 0,2 mm) eingebracht und bei 900 U/min gewirbelt. Dazu werden 5,0 kg des Granulats nach 6.1 dosiert und die Tourenzahl auf 1800 U/min erhöht, bis eine Massetemperatur von 125°C erreicht ist. Die Tourenzahl wird wieder auf 900 U/min abgesenkt und nach Abkühlung auf eine Massetemperatur von 90°C werden auf die gewirbelte Sintermischung 110 g Dihydroxybenzo-phenon, 250 g Natriumborat, 40 g Phthalsäureanhydrid und 15 g Di-tert.butyl-perbenzoat aufgetrommelt und die Sintermischung ausgetragen.

Die Montmorillonit und Cellulosefasern enthaltende Sintermischung wird bei 160°C in einem Plattenwerkzeug aufgeschmolzen und bei einem Druck von 45 bar verpresst.

Aus der Platte ausgestanzte Prüfkörper besitzen einen Biegemodul von  $39 \times 10^8$  N/m<sup>2</sup> und eine Bruchdehnung von 6,2 %.

#### Beispiel 7

In einen Schnellmischer (Innenvolumen 40 l, Mantelheizung 75°C) werden 4,1 kg Cellulose-Polyethylenterephthalat-1:1-Mischfasern (mittlere Länge 2,2 mm, mittlerer Durchmesser 0,15 mm, ) eingebracht und bei 900 U/min gewirbelt. Dazu werden 4,0 kg des Granulats nach 3.1 und 3 kg eines aliphatischen Polyurethans auf Basis Hexamethyldiisocyanat und Dodecandiol (Schmelzindex 160 g/10 min bei 190°C/2,16 kp) dosiert und die Tourenzahl auf 2500 U/min erhöht, bis eine Massetemperatur von 155°C erreicht ist. Die Tourenzahl wird wieder auf 900 U/min abgesenkt und nach Abkühlung auf eine Massetemperatur von 90°C werden auf die gewirbelte Sintermischung 110 g Dihydroxybenzophenon, 250 g Natriumborat, 40 g Phthalsäureanhydrid und 30 g DI-tert.butyl-perbenzoat aufgetrommelt und die Sintermischung ausgetragen.

Die Sintermischung wird in einer Ferromatic Millacron FM 60 Spritzglessmaschine (Dreizonenschnecke, L = 22 D) bei einer Massetemperatur von 195°C und einer Werkzeugtemperatur von 50°C zu vernetzten Normprüfstäben verarbeitet. Die Normprüfstäbe besitzen einen Biegemodul von  $25,5 \times 10^8$  N/m<sup>2</sup> und eine Dehnung von 7,5%.

## Patentansprüche

1. Kunststoffergezeugnis hoher Festigkeit und Flexibilität,

dadurch gekennzeichnet,

dass es 10 bis 50 Massen-% an mindestens einem vernetzten Thermoplast und 90 bis 50 Massen-% an mindestens einem vernetzten Melaminharzether enthält.

2. Kunststoffergezeugnis nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Thermoplast  
 ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer,  
 ein teilverseiftes Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Vinylacetatgehalt von 5 bis 50 Massen-%,  
 ein Ethylen-Acrylsäureester-Copolymer,  
 ein Ethylen-Methacrylsäureester-Copolymer mit einem Ethylengehalt von 60 bis 95 Mol%,  
 ein Hydroxyendgruppen-terminiertes aliphatisches Polyester,  
 ein Polycaprolacton,  
 ein Poly(meth)acrylat mit einem Gehalt an gebundenem Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl(meth)acrylat von 2 bis 10 Mol%,  
 ein Vinylacetat oder Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylester mit 5 bis 20 Massen-%,  
 ein Methacrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylester gepropftes Polyethylen,  
 ein Ethylen-C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Olefin-Copolymer mit einem Ethylengehalt von 80 bis 95 Mol%,  
 ein Styren-Butadien-Styren-Blockcopolymer,  
 ein Styren-Ethylen-Butadien-Styren-Blockcopolymer und/oder ein thermoplastisches Polyurethan ist.

3. Kunststoffherzeugnis nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Melaminharzether ein Molmassengewichtsmittel von 1500 bis 200000 und einem Molverhältnis Melamin/Formaldehyd von 1 : 1,5 bis 1 : 4 aufweist.
4. Kunststoffherzeugnis nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Thermoplaste 0,1 bis 2 Massen-% bezogen auf die Gesamtmenge der Thermoplaste thermisch zerfallende Radikalbildner enthalten.
5. Kunststoffherzeugnis nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Melaminharzether 0,1 bis 2 Massen-%, bezogen auf deren Gesamtmenge, Härter enthalten.
6. Kunststoffherzeugnis nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es 10 bis 70 Massen-% Füllstoffe, Adsorbermaterialien, anorganische Fasern und/oder Kunststofffasern, 1 bis 15 Massen-% Hydrophobierungsmittel, 1 bis 10 Massen-% Flammschutzmittel, 0,1 bis 2 Massen-% Pigmente, 0,1 bis 2 Massen-% Stabilisatoren und/oder 0,1 bis 5 Massen-%, jeweils bezogen auf die Kunststoffherzeugnisse, Hilfsstoffe enthält.
7. Kunststoffherzeugnis nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Füllstoffe und Adsorbermaterialien  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Kieselerde, Glimmer, Quarzmehl, Schiefermehl, Mikrohohlkugeln, Russ, Talkum, Schichtsilikate, Molekularsiebe, Gesteinsmehl, Kreide, Talkum, Cellulose und/oder Cyclodextrine, bevorzugt als Füllstoffe Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revdit, Grumantit, Illerit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Kenyait, Sauconit, Borfluorophlogopite und/oder synthetische Smectite,

und bevorzugt als Adsorbermaterialien Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Hectorit, Molekularsiebe des Typen A, X, Y, insbesondere 5A, Adsorber auf Siliciumdioxidbasis und/oder Mikrohohlkugeln, sind.

8. Kunststoffzeugnis nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Hydrophobierungsmittel eine organische Siliziumverbindung vom Typ Organosilane, Organosiloxane, Organosilane, Organoaminosilane, Aminoendgruppen- oder Hydroxyendgruppen-terminierte Polyorganosiloxane; Oberflächen-fluorierte  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel, Polytetrafluorethylen-Nanopartikel und/oder Imidgruppen enthaltende Copolymere von ethylenisch ungesättigten  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{20}$ -Dicarbonsäureanhydriden ist.
9. Kunststoffzeugnis nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Kunststoffzeugnis als Spritzgussteil, Rohr, Platte oder Profile ausgebildet ist.
10. Verfahren zur Herstellung eines Kunststoffzeugnisses nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  
  
das Kunststoffzeugnis durch Ausformung und Vernetzung strukturviskoser Schmelzen von Mischungen von Melaminharzethern und Thermoplasten hergestellt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Kunststoffzeugnis mit einem Extruderverfahren hergestellt wird, bei dem in einer ersten Verfahrensstufe in einem ersten Extrudersegment Schmelzemischungen aus Melaminharzethern und Thermoplasten hergestellt werden,

nachfolgend die Schmelzemischung nach Homogenisierung entgast wird, anschließend im zweiten Extrudersegment Härter und thermisch zerfallende Radikalbildner dosiert und in der Schmelzemischung homogenisiert werden und  
in einer zweiten Verfahrensstufe die Schmelzemischung entweder aus dem Extruder ausgetragen, granuliert, das Formmassengranulat in einer dritten Verfahrensstufe aufgeschmolzen und die strukturviscose Schmelze in Pressen, Extrudern oder Spritzglessmaschinen unter Vernetzung zu Halbzeugen oder Formstoffen verarbeitet wird oder in einem dritten Extrudersegment erhitzt und die strukturviscose Schmelze unter Vernetzung durch ein Formwerkzeug ausgetragen und als Halbzeug abgezogen wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Extruderverfahren mindestens einen Extruder einer Länge von 30 bis 60 D aufweist, der mit Seitenstromdosiereinrichtungen für feste und flüssige Medien und Vakuumentgasung ausgerüstet ist.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelzemischungen aus Melaminharzethern und Thermoplasten bei bei Massetemperaturen von 100 bis 170°C hergestellt werden.
14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischungskomponenten gemeinsam in den Einzugstrichter dosiert werden oder mindesten ein Melaminharzether nach Aufschmelzen des Thermoplasts über eine Seitenstromdosiereinrichtung in die Thermoplastschmelze dosiert wird oder  
mindestens ein Thermoplast nach Aufschmelzen des Melaminharzethers über eine Seitenstromdosiereinrichtung in die Thermoplastschmelze dosiert wird.

15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass im zweiten Extrudersegment Masstemperaturen von 100 bis 150°C in die Schmelzemischung eingestellt sind.
16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass im zweiten Extrudersegment Härter und/oder thermisch zerfallende Radikalbildner als 60 bis 90 Massen-% Thermoplast enthaltendes Masterbatch eingesetzt werden.
17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass Füllstoffe, Adsorbermaterialien, anorganische Fasern, Kunststofffasern, Flammenschutzmittel, Pigmente, Stabilisatoren und/oder Hilfsstoffe im ersten und/oder zweiten Extrudersegment in den Extruder dosiert werden.
18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass im dritten Extrudersegment eine Temperaturen von 150 bis 240°C eingestellt ist.
19. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Kunststoffserzeugnis nach einem Sinterverfahren hergestellt wird.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass in einer ersten Verfahrensstufe Mischungen aus mindestens einem Melaminharzether und mindestens einem Thermoplast in Schnellmischern gesintert werden, die Sintermischung abgekühlt wird und nach Abkühlung auf die Sintermischung Härter und / oder thermisch zerfallende Radikalbildner aufgetrommelt werden und

In einer zweiten Verfahrensstufe die Sintermischung aufgeschmolzen und die strukturviscose Schmelze in Pressen, Extrudern oder Spritzglessmaschinen unter Vernetzung zu Halbzeugen oder Formstoffen verarbeitet wird.

21. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass Füllstoffe, Adsorbermaterialien, anorganische Fasern und/oder Kunststofffasern in der ersten Verfahrensstufe mitgesintert werden.
22. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeit im Schnellmischer zwischen 3 und 30 min und Endtemperatur zwischen 90 bis 160°C beträgt.
23. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Abkühlung der Sintermischung auf Temperaturen von 50 bis 120°C erfolgt.
24. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 19 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Sintermischung in der zweiten Verfahrensstufe bei Temperaturen von 150 bis 240°C aufgeschmolzen wird.
25. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 19 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Verfahrensstufe Flammenschutzmittel, Pigmente, Stabilisatoren und/oder Hilfsstoffe aufgetrommelt werden.
26. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Melaminharzether ein verethertes Melaminharzkondensat ist, das frei von an die Triazinringe des Melaminharzkondensats gebundenen Hydroxymethylenaminogruppen und Triazinringe verknüpfenden  $\text{-NH-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-NH-}$  - Gruppen ist und bei dem die Veretherung der Hydroxymethylenaminogruppen durch  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkohole und/oder Diole mit Molmassen von 62 bis 20000 erfolgt ist.



- 27 Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass als Härter für mindestens einen Melaminharzether Säurebildner vom Typ blockierte Sulfonsäuren, aliphatische C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Carbonsäuren; aromatische C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Carbonsäuren; Alkalisalze oder Ammoniumsalze der Phosphorsäure; C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylester oder C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Hydroxyalkylester von C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>-aromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren; Salze von Melamin oder Guanaminen mit C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-aliphatischen Carbonsäuren; Anhydride, Halbester oder Halbamide von C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Dicarbonsäuren; Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Olefine und/oder C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Vinylaromaten; und/oder Salze von C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-aliphatischen, C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>-aromatischen oder alkylaromatischen Carbonsäuren sowie anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, eingesetzt werden.
28. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass als thermisch zerfallende Radikalbildner zur Vernetzung der Thermoplastkomponente Radikalbildner, deren thermischer Zerfall unterhalb 210 °C abgeschlossen ist, vom Typ Acoylperoxide, Alkyl-peroxide, Hydroperoxide, Peroxycarbonate und/oder Perester, eingesetzt werden.
29. Verwendung des Kunststofferzeugnisses nach Anspruch 1 bis 9 in Fahrzeugindustrie, Maschinenbau, Elektrotechnik und Elektronik.

## **Zusammenfassung**

### **Kunststofferzeugnisse hoher Festigkeit und Flexibilität**

Die Erfindung betrifft Kunststofferzeugnisse hoher Festigkeit und Flexibilität, dadurch gekennzeichnet, dass es 10 bis 50 Massen-% an mindestens einem vernetzten Thermoplast und 90 bis 50 Massen-% an mindestens einem vernetzten Melaminharzether enthält. Ferner betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung eines solchen Kunststofferzeugnisses. Ziel der Erfindung sind Kunststofferzeugnisse aus Thermoplasten und Duroplasten, die nach thermoplastischen Verarbeitungsverfahren hergestellt werden können und die verbesserte Werkstoffigenschaften besitzen.